

## 半導体ウェットプロセス用薬品・超純水の高度回収 再利用技術に関する研究

著者	菅原 広
号	2812
発行年	2001
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/8085">http://hdl.handle.net/10097/8085</a>

氏 名	菅 原 広
授 与 学 位	博士（工学）
学 位 授 与 年 月 日	平成 14 年 3 月 25 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 4 条第 1 項
研究科，専攻の名称	東北大学大学院工学研究科（博士課程）電子工学専攻
学 位 論 文 題 目	半導体ウェットプロセス用薬品・超純水の高度回収再利用技術に関する研究
指 導 教 官	東北大学教授 大見 忠弘
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 大見 忠弘 東北大学教授 内田 龍男 東北大学教授 室田 淳一 東北大学助教授 須川 成利

マイクロエレクトロニクス技術の発展は、半導体製品、電子機器の省力化・小型化を急速に実現し環境保全に大きく貢献してきた。しかし、マイクロエレクトロニクス技術、情報通信技術の一層の進展によって半導体の生産量は増大する一方である。それに伴い半導体産業に投入され消費されるエネルギーや、ウェーハ、薬品、純水、ガス等の材料は増加の一途であり、エネルギー問題、資源の枯渇、廃棄物増大、水質・大気汚染、地球温暖化など多くの環境問題が生じている。特に、ウェーハや基板のエッチング、現像、剥離などの表面加工や洗浄を行うウェットプロセスは、大量の薬品、純水を使用する最も環境負荷の高い製造プロセスであり、新しい環境適合型半導体デバイス製造技術の実現が強く求められている。著者は、半導体ウェットプロセスにおいて使用される薬品と純水を高度に回収再利用する技術に関する研究開発を行い、現像プロセス廃液から水酸化テトラメチルアンモニウム (Tetramethylammonium Hydroxide: TMAH) を回収再利用する技術・システムを新たに確立した。また、フッ酸廃液からフッ素と純水の両方を回収再利用する技術を確認した。本論文は、これらの研究成果をとりまとめたもので、全文6章よりなる。

第 2 章では、電気透析法とイオン交換法を用いた現像液の回収再利用技術について論じている。電気透析装置を中心に構成された「回収ユニット」とそれに続くイオン交換樹脂とマイクロフィルターからなる「精製ユニット」によって、現像廃液中から有価物である TMAH を高効率且つ、高純度で回収することが可能である。図 1 に現像液の回収再利用システムの概要を示し、図 2 に「回収ユニット」の主要技術である電気透析の原理を示す。TMAH は水溶液中で TMA 陽イオンと OH 陰イオンに解離しており、陽イオン交換膜 (C 膜) と陰イオン交換膜 (A 膜) の持つイオン選択透過性と電極間の電位勾配を利用して、現像廃液中から TMAH を選択的に濃縮回収する。そして、「精製ユニット」でイオン交換樹脂とマイクロフィルターによる精製処理が行われる。表 1 に、ある実

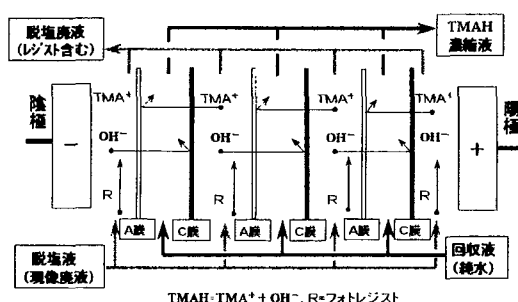


図2. 電気透析法によるTMAH回収の原理

際の現像プロセスより排出された現像廃液から本システムによって処理され得られた回収精製液の分析結果を、新品現像液の規格値の一例とともに示す。回収精製液の純度は良好で新品現像液の規格値以内であった。したがって、「混合ユニット」で濃厚 TMAH 新液や純水による高精度な濃度調整が行われた再生現像液は、現像装置に送られて現像液として再利用が可能である。また、ある半導体デバイス製造工場モデルに対するランニングコストの試算では、従来の使い捨てシステムに比べて、55-75%のランニングコスト削減が見込まれるという結果が得られた。本システムは、現像液を低ランニングコストで高度に回収再利用できるものであり、経済性及び環境保全の両面において、産業界に対して大きく寄与できると考えられる。更に、TMAH 濃度の低い現像廃液に対し、逆浸透膜法による前段濃縮を行った後に電気透析処理を行うことで処理能力と処理効率の向上を図り、90%の高い TMAH 回収率を実現することに成功した。また、逆浸透膜は工業的に長期的な使用が可能であることを確認した。ランニングコストの試算では、逆浸透膜による前段濃縮の効果により、一層の回収率の向上とランニングコストの削減が行えるという結果が得られた。

表 1. 分析結果

項目	新液規格	現像廃液(B)	回収精製液
TMA-OH (wt%)	2.38	0.53	2.32
TMA-CO <sub>2</sub> (wt%)	<0.03	0.05	0.02
レジスト (mg-C/L)	-	60	<0.1
Na (μg-Na/L)	<5	2	<1
K (μg-K/L)	<3	2	<1
Ca (μg-Ca/L)	<1	3	<1
Mg (μg-Mg/L)	<1	<1	<1
Fe (μg-Fe/L)	<5	3	2
Cu (μg-Cu/L)	<3	<1	<1
Mn (μg-Mn/L)	<3	<1	<1
Ag (μg-Ag/L)	<3	<1	<1
Cl (mg-Cl/L)	<0.2	-	<0.1

第3章では、第2章で述べた現像液回収再利用システムによって回収精製された再生現像液の特性について論じている。図3に現像感度曲線を、図4にライン・アンド・スペースパターンのフォトレジスト断面 SEM 写真を示す。再生液と界面活性剤を含まない非界面活性剤系の新液によるフォトレジスト膜の溶解特性評価の結果、再生液による現像は新液と同等なフォトレジスト感度曲線を示した。また、ライン・アンド・スペースパターンのフォトレジスト形状を評価した結果、再生液と新液との間で現像液の違いによる差は見られなかった。したがって、再生現像液は非界面活性剤系の新品現像液と同等なフォトレジスト現像特性を有し、現像プロセスにおける再利用が可能であることが明らかになった。また、界面活性剤系現像廃液から回収精製した再生現像液を用いて、フォトレジスト表面に対する現像液のぬれ性とシリコン基板への影響について評価した。界面活性剤系の現像廃液から回収精製した再生現像液では、新液に含まれている界面活性剤が除去されることを明らかにし、界面活性剤系現像液を使用する現像プロセスに対する本システムの適用方法を提案した。

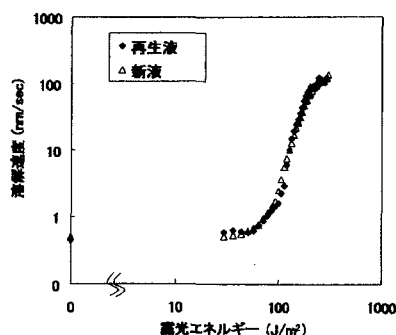
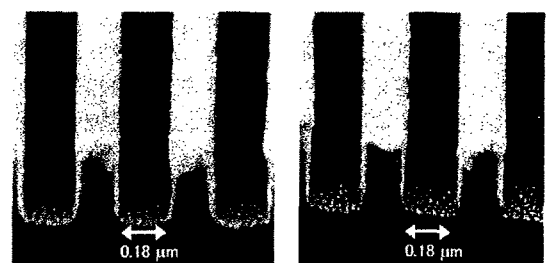


図 3. 現像感度曲線



(a). 再生現像液 (b). 新品現像液

図 4. レジスト断面 SEM 写真

第4章では、フッ酸と顆粒状の炭酸カルシウムとの反応（通称：カルサイト法）に関して詳細な実験的検討を行い、フッ酸廃液からフッ素及び水の両方を回収再利用する技術及びそのシステムについて論じている。従来のカルサイト法は、フッ酸廃液からフッ素を高純度のフッ化カルシウム顆粒として回収し再資源化することは可能であるが、処理水中に高濃度のカルシウムイオンが溶出す

るため水の回収再利用が困難であった（図 5）。カルサイト法の反応機構とカルシウムイオンの溶出機構を実験的に検証し、カルシウムイオンの溶出は反応副生成物である炭酸に大きな影響を受けることを明らかにした。そして、炭酸の除去と生成抑制を可能とする循環曝気式カルサイト処理方式（図 6）と全体的な処理システム（図 7）を考案し、フッ酸廃液から資源価値の高い高純度フッ化カルシウム顆粒及び、カルシウムイオン濃度が低く水の回収再利用が可能な処理水を同時に得ることに成功した。

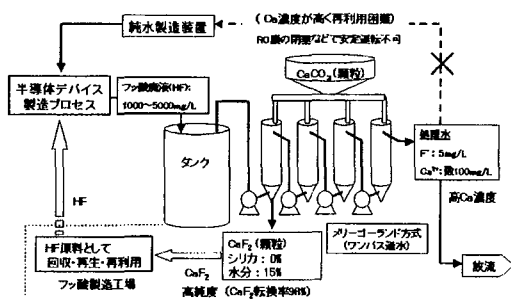


図 5. 従来型カルサイト処理

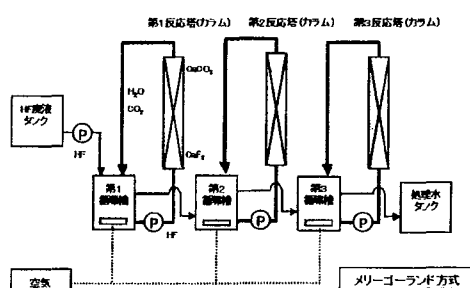


図 6. 循環曝気式カルサイト処理

廃液中のフッ酸と炭酸カルシウム顆粒の反応で生成する炭酸は、循環槽内の空気曝気によって除去される。また、循環槽では循環処理水による希釈効果でフッ化物イオン濃度が原廃液に比べて低くなるため、反応カラム内での炭酸の生成が抑制される。循環槽への空気曝気量を増加させると、処理水中の炭酸濃度が減少し、それに伴ってカルシウムイオン濃度が減少した。フッ化物イオン濃度については、若干増加するがその増加量はわずかであった。回収されるフッ化カルシウム顆粒の純度は高く、フッ素資源として再利用が可能である。更に、循環曝気式カルサイト処理システムの性能と安定性についての検討を行い、廃液中に含まれる過酸化水素の影響や原廃液のフッ酸濃度変動の影響はほとんどないことを明らかにした。循環曝気式カルサイト処理方式によるフッ化カルシウム回収装置で高純度なフッ化カルシウム顆粒を回収し、後段で処理水中の浮遊物質（SS）・濁度成分の除去、過酸化水素の除去、フッ素キレート樹脂によるフッ素の高度処理を行うことで処理水を純水製造用の原水として回収再利用することが可能となる。

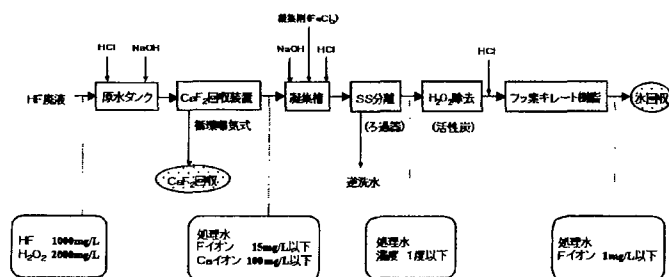


図 7. 全体処理システム

第 5 章では、本研究成果を含むウェットプロセス用薬品・超純水の回収再利用技術に関する課題と、今後のウェットプロセスの方向性について論じている。まず、現像液の回収再利用技術に関して、TMAH 回収率を更に向上させ 100% に近づけることを目標としたシステムの提案を行った。また、フッ素系廃液の処理技術に関して、晶析法による高純度フッ化カルシウム顆粒の回収技術を紹介し、カルサイト法との比較を行った。更に、廃液・排水の回収再利用技術と無害化処理技術を中心に、今後のウェットプロセス全般に関する方向性について考察した。分別回収を基本に廃液・排水の有効活用を考えた工場設計を行い、回収再利用または無害化処理に悪影響を与える薬品は製造プロセスで使用しない努力が必要である。

第 6 章は結論である。

# 論文審査結果の要旨

マイクロエレクトロニクス技術の発展は、半導体製品、電子機器の省力化・小型化を急速に実現し環境保全に大きく貢献してきた。しかし、マイクロエレクトロニクス技術、情報通信技術の一層の進展によって半導体の生産量は増大する一方である。それに伴い半導体産業に投入され消費されるエネルギーや、ウェーハ、薬品、純水、ガス等の材料は増加の一途であり多くの環境問題が生じている。特に、ウェーハや基板のエッチング、現像、レジスト剥離などの表面加工や洗浄を行うウェットプロセスは、大量の薬品、純水を使用する最も環境負荷の高い製造プロセスであり、新しい環境適合型半導体製造技術の実現が強く求められている。著者は、半導体ウェットプロセスにおいて使用される薬品と純水を高度に回収再利用する技術に関する研究開発を行い、現像プロセスに用いられる水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) 及びシリコン酸化膜のエッチングに使用されるフッ酸を回収再利用する技術・システムを新たに確立した。本論文は、これらの研究成果をとりまとめたもので、全文6章よりなる。

第1章は序論である。

第2章では、電気透析法とイオン交換法を用いた現像液の回収再利用技術について論じている。電気透析装置を中心に構成された「回収ユニット」とそれに続くイオン交換樹脂やマイクロフィルタからなる「精製ユニット」によって、現像廃液中から有価物である TMAH を高効率かつ高純度で回収し、現像液としてオンサイトで循環再利用する世界で初めての画期的な回収再利用システムを実現することに成功している。典型的半導体製造工場に対するランニングコスト試算の結果、従来の使い捨てのシステムに比べて、55-75%のランニングコスト削減が見込まれる。また、現像廃液を逆浸透膜法で濃縮した後に電気透析処理することで処理能力と処理効率の向上を図り、90%を超える高い TMAH 回収率を実現することに成功している。このシステムは、現像液を低ランニングコストで高度に回収循環再利用できるものであり、経済性及び環境保全の両面において、極めて重要な成果である。

第3章では、第2章で述べた現像液回収循環再利用システムによって回収された再生現像液の特性について論じている。再生現像液は非界面活性剤系の新品現像液と同等なフォトリソ現像特性を有し、実際の現像プロセスにおいて再利用可能であることを明らかにしている。また、界面活性剤系の現像廃液から回収した再生現像液では、新液に含まれている界面活性剤が除去されることを明らかにし、界面活性剤系現像液を使用する現像プロセスに対する本回収循環再利用システムの適用方法を提案している。これは実用上重要な成果である。

第4章では、フッ酸と顆粒状の炭酸カルシウムとの反応（通称：カルサイト法）に関して詳細な実験的検討を行い、フッ酸廃液からフッ素及び水の両方を回収再利用する技術及びそのシステムについて論じている。従来のカルサイト法は、フッ酸廃液からフッ素を高純度のフッ化カルシウムとして回収し再資源化することは可能であるが、処理水中に高濃度のカルシウムが溶出するため水の回収再利用が困難であった。カルサイト法の反応機構とカルシウムの溶出機構を実験的に検討し、カルシウムの溶出は反応副生成物である炭酸に大きな影響を受けることを明らかにしている。また、炭酸の除去と生成抑制を可能とする循環曝気式カルサイト処理システムを考案し、資源価値の高い高純度のフッ化カルシウム顆粒と、水の回収循環再利用が可能なカルシウム濃度の低い処理水を得ることに成功している。これは実用上重要な成果である。

第5章では、本研究成果を含むウェットプロセス用薬品・超純水の回収循環再利用技術に関する課題と、今後のウェットプロセスの方向性について論じている。

第6章は結論である。

以上要するに本論文は、半導体製造に不可欠で大量に使用され排出される現像廃液から TMAH を回収循環再利用する技術及び、フッ酸廃液からフッ素と水の両方を回収循環再利用する技術を確認し資源完全活用型半導体生産方式を可能にするものであり、半導体電子工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。